

DEPOSITION OF WIRING METAL FILM BY PLATING

Publication number: JP7122556

Publication date: 1995-05-12

Inventor: OKUNO AKEMI; NISHIO MIKIO; ENDO MASATAKA;
HASHIMOTO SHIN

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- International: C23C18/52; H01L21/28; H01L21/288; H01L21/3205;
H01L23/52; H05K3/18; H05K3/24; C23C18/16;
H01L21/02; H01L23/52; H05K3/18; H05K3/24; (IPC 1-
7): H01L21/3205; C23C18/52; H01L21/28; H01L21/288;
H05K3/18; H05K3/24

- European:

Application number: JP19930264586 19931022

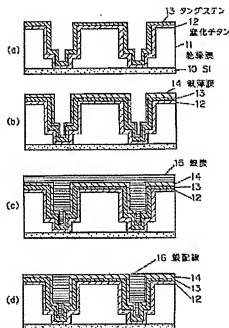
Priority number(s): JP19930264586 19931022

Report a data error here

Abstract of JP7122556

PURPOSE: To deposit a wiring metal having low resistivity by substitution plating or electroless plating on a first metal film subjected only to acid treatment.

CONSTITUTION: The surface 13 of a first metal film, on a barrier metal 12, having standard potential lower than that of silver is activated by an acid based solution and then silver 14 is deposited thereon by substitution plating. Subsequently, it is subjected to acid activation and silver is deposited by electroless plating in a long life bath mixed with a stabilizer thus forming a silver film 15. It is then heat treated in order to improve the intimate contact and planarized by CMP before being used as a wiring 16.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平7-122556

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 H 0 1 L 21/3205
 C 2 3 C 18/52 B
 H 0 1 L 21/28 3 0 1 R 7376-4M
 H 0 1 L 21/ 88 R
 M
 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-264586

(22) 出願日 平成5年(1993)10月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 奥野 明夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72) 発明者 西尾 幹夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72) 発明者 斎藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

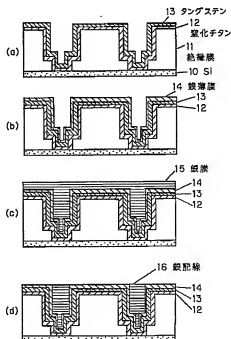
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 めっき法による配線金属膜形成方法

(57) 【要約】

【目的】 第一の金属膜上に、酸処理のみを施し、置換めっき法と、それに続く、無電解めっき法により、低比抵抗の配線金属を堆積させる。

【構成】 パリヤメタル12上の銀よりも標準電位の低い第一の金属膜表面13を酸系溶液で活性化し、これに置換めっき法で銀14を堆積する。その後さらに、酸化性処理を施した後、安定剤を配合した長寿命の浴中で、無電解めっき法により、銀堆積を行い銀膜15を形成する。これを熱処理し、密着性を高める。それを、CMPにより平坦化し、配線16として利用する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板表面に第一の金属が形成された基板において、前記第一の金属上に置換めつき処理で第二の金属膜を堆積する工程と、

前記第二の金属膜上に無電解めつき処理で第三の金属膜を堆積する工程とを備えるめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項2】第二の金属は、第一の金属の標準電位よりも貴な金属を使用することを特徴とする請求項1記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項3】第三の金属は、自己触媒的な金属であることを特徴とする請求項1記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項4】第三の金属は、銀、銅、金のいずれかであることを特徴とする請求項3記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項5】第二の金属と、第三の金属は同一の金属であることを特徴とする請求項1記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項6】第一の金属膜、第二の金属膜、第三の金属膜を堆積した半導体基板を、熱処理することを特徴とする請求項1記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項7】熱処理が金属膜間での合金化を促進することを特徴とする請求項6記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【請求項8】第二の金属は第三の金属に対して触媒性を示すものであることを特徴とする請求項1記載のめつき法による配線金属膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体素子や集積回路形成に用いられる配線を形成する際に使用するめつき法を用いた配線用のめつき法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子や集積回路の配線形成のための金属膜堆積には、アルミニウムのスパッタ法や、タングステン（Tungsten）のCVD法が用いられてきた。しかし、スパッタ法では十分なカバーレッジがとれない。また、これらの方法は、金属化合物に多大なエネルギーをかけ、金属を遊離させたり、対応する金属化合物から分離させて半導体素子形成表面に金属を堆積する方法をとっているため、膨大なコストがかかり、プロセス的にも複雑であるといった問題がある。それらの問題を解決する方法として、最近、無電解めつき法による金属膜の堆積が注目されている。

【0003】また無電解めつきにより堆積された配線金属が下部層に拡散することを防止するために、バリアメタル（以下地金膜膜と書く）を設ける必要がある。

2

【0004】ところが、従来の無電解めつきにおいては、地金膜膜よりも析出させる金属（例えば、配線として抵抗の低い銀、銅、金等）の方が貴である場合が多く、この場合には置換めつきとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、半導体金属膜としてめつき金属膜を利用する場合、最低でも1ミクロン程度の膜厚が必要であるが、置換めつきが起こる従来の方法では、地金膜膜が析出した金属に覆われてしまうと、それ以上地金膜膜の溶解が不可能となり、反応が進行せず、厚膜化ができないといった問題がある。

【0006】そこで、本発明が解決すべき点は、タングステンやニッケルなどの地金膜膜が形成された基板上にこれらの金属を密着性良く厚膜化し、配線金属膜として利用することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、基板表面に第一の金属が形成された基板において、前記第一の金属上に置換めつき処理で第二の金属膜を堆積する工程と、前記第二の金属膜上に無電解めつき処理で、第三の金属膜を堆積する工程とを備えることを特徴としている。

【0008】

【作用】本発明の如き、置換めつき後に無電解めつきを行うことにより、従来の課題であった厚膜不可の点が解決できる。また、我々は、この方法によれば、第二の金属膜と第三の金属膜の密着性が高い配線金属膜がめつき法により形成されることを見出した。これは無電解めつき法で第三の金属膜が第二の金属膜上に堆積しているからである。

【0009】なお、置換めつきは、反応が途中であると第一金属の作用で、再び置換めつきが起こって膜形状が悪くなるという問題があるため、反応が完了していることが望ましい。

【0010】また、第二の金属は、第一の金属の標準電位よりも貴な金属で且つ、第三の金属の無電解めつきに際して活性触媒となるものを使用することが挙げられる。置換めつきを起こさせないため、さらに、第三の金属は第二の金属の標準電位と同等あるいは、単でかつ自己触媒型無電解めつきを可能とする金属であり、また第三の金属は自己触媒的であってもよい。この様な第三の金属としては、例えば、銀、銅、金等であってもよいが、これらに限定されない。（表1）に第一、第二、第三の金属に対する望ましい必要条件をまとめて記した。

【0011】

【表1】

	標準電位	無電解めっきに対する腐蝕活性
第一金属	a	不要
第二金属	b>a	要
第三金属	c≤b	—

第一金属の標準電位をa、
第二金属の標準電位をb、
第三金属の標準電位をcとする

【0012】またさらに、第二の金属と、第三の金属は同一の金属であってもよい。密着性を向上させるために第一の金属膜、第二の金属膜、第三の金属膜を堆積した半導体基板を、熱処理してもよい。また、前記熱処理が金属膜間の合金化を促進してもよい。

【0013】なお、第一の金属膜の下に、配線金属の基板側への拡散を防止するバリヤメタルが存在していても、また、第一の金属膜が、バリヤメタルであってもよい。バリヤメタルが配線金属膜の下に存在していれば、配線金属の基板側への拡散の心配もない。

【0014】従って、本発明を用いることにより、プロセス的にも簡単で、安価で、さらに低抵抗の配線形成に有効に作用する。

【0015】

【実施例】（実施例1）以下本発明の一実施例について図面を参照しながら説明する。

【0016】図1は第一の実施例のめっき法による配線金属膜形成方法を示す図である。まず図1(a)では、シリコン基板10上に絶縁膜11を堆積し、この絶縁膜11にシリコン基板10に至るコンタクトホールや、ヴィアホールを形成する。その後、バリヤメタルとして窒化チタン12を堆積し、半導体素子形成用ウエハー11上に第一の金属としてタングステン13を全面にCV法により堆積させ、コンタクトホールを埋め込み、溝表面を覆う。

【0017】そして図1(b)では、タングステン13表面をBHF（弗酸：弗化アンモニウム=1：20）の溶液に20秒間浸漬し、タングステン上の自然酸化膜のエッチングを行ない表面を清浄化し水洗する。その後、ウエハー11を硝酸銀4.4×10⁻³mol/L、エチレンジアミン2.7×10⁻²mol/L、ロッセル塩3.5×10⁻²mol/Lからなる銀めっき浴に10分間、35℃で浸漬させ、置換めっきを行い水洗する。この時形成される銀導膜14の膜厚は、約250nmである。

【0018】さらに図1(c)では、この銀導膜14をBHF（弗酸：弗化アンモニウム=1：20）の溶液で清浄化し、水洗を行った後、硝酸銀4.4×10⁻³mol/L、エチレンジアミン2.7×10⁻²mol/L、ロッセル塩3.5×10⁻²mol/L、安定剤であるヨウ化カリウム4.0×10⁻⁴mol/Lからなる無電解

銀めっき浴に35℃で1時間浸漬させると、合計約1μmの銀膜15が堆積した。

【0019】図1(d)ではこれを400℃で熱処理すると、タングステン13と銀導膜14が合金化し、密着性をより向上させた。さらに化学機械的研削(CMP)で余分な部分の銀を除去することで、銀の埋め込み配線16を形成できた。

【0020】（実施例2）図2は第二の実施例の無電解めっき法による配線金属膜形成方法を示す図である。

【0021】まず図1(a)では、シリコン基板10上に絶縁膜11を堆積し、この絶縁膜11にシリコン基板10に至るコンタクトホールや、ヴィアホールを形成する。その後、バリヤメタルとして窒化チタン12を堆積する。その後、半導体素子形成用ウエハー10の半導体素子形成表面を表にし、スピンドラ上にセットし、そして、200回転/minの速度でウエハー10を回転させながら、ウエハー10表面の脱脂を行うために、ノズルからアセトン1分間ウエハー21上に接触させ、その後3000回転/minにし、アセトンを乾燥させた。その後、回転を停止させ、窒化チタン表面の自然酸化膜を除去するために、ノズルからBHF（弗酸：弗化アンモニウム=1：20）溶液をウエハー10上に塗布し、20秒間浸漬した。20秒後、1000回転/minでウエハー10を回転させ、BHFを完全に除去してから、水洗を1分間行った。水洗後、200回転/minの速度でウエハー10を回転させながら10%塩化ナトリウム溶液をノズルから5分間放出してセンシタizingを行なった後、そのままの速度で水洗を30秒行なった。

【0022】次に10%塩化パラジウム溶液をノズルから5分間同様の速度でウエハー10を回転させながらアクチベータizingを行った後、同様に30秒間水洗を行った。このように前処理したウエハー10を次亜硫酸ナトリウム2.6g/L、ほう酸12g/L、硝酸アンモニウム2.6g/L、酢酸ナトリウム4.9g/Lの割合で調合した無電解ニッケルめっき浴中に静かに揺動させながら5分間浸漬させると、約200nmの膜厚で半導体素子形成表面全面にニッケル膜17を堆積することができた。

【0023】そして図2(b)では、ニッケル表面をBHF（弗酸：弗化アンモニウム=1：20）の溶液に2

0秒間浸漬し、ニッケル表面の自然酸化膜のエッチングを行ないニッケル表面を清浄化し水洗する。その後、ウエハー21を、硝酸銀4.4 $\times 10^{-3}$ mol/L、エチレンジアミン2.7 $\times 10^{-3}$ mol/L、ロッセル塩3.5 $\times 10^{-3}$ mol/Lからなる銀めっき浴に10分間、35℃で浸漬させ、水洗を行うと、置換めっきにより約250nmの銀薄膜14が形成された。

【0024】さらに図2(c)では、この銀薄膜14表面をBHF(弗酸：弗化アンモニウム=1:20)の溶液に20秒間浸漬し銀表面を清浄化し水洗を行った後、硝酸銀4.4 $\times 10^{-3}$ mol/L、エチレンジアミン2.7 $\times 10^{-3}$ mol/L、ロッセル塩3.5 $\times 10^{-3}$ mol/L、安定剤であるヨウ化カリウム4.0 $\times 10^{-3}$ mol/Lからなる無電解銀めっき浴に35℃で1時間浸漬させると、合計約1 μ mの銀膜15が堆積した。

【0025】図2(d)ではこれを、450℃で熱処理し、ニッケル膜17と銀膜15をその界面において合金化させることで、密着性をより向上させた。さらに化学機械的研磨(CMP)で余分な部分の銀を除去することで、銀の埋め込み配線16を形成できた。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明では、厚膜化しなかった従来のめっき法の問題を解決し、比抵抗の低い配線を簡易的に形成できることから、工業的価値が極めて大きい。これまで、無電解めっき法では、標準電位が貴なために、置換めっきを起こし膜質が悪く、厚膜化しなかったり、さらに浴寿命が短かった金属を、置換めっきと無電解めっきを併用することにより堆積することができる。さらに、置換めっきで堆積した金属膜上には、無電解めっき法により金属膜を堆積することができるため、この方法を使用することによって、良好な膜質

で厚膜化が可能となり、比抵抗が低い配線形成のための金属膜を形成することができる。

【0027】さらに、配線金属の下には窒化チタン等のバリアメタルを堆積させておくことで、配線金属の下層への拡散を防止することも可能である。

【0028】またさらに、置換めっきで堆積した金属膜は、密着性が悪い場合、熱処理を加えることにより下地金属と一部合金化し、密着性の良い膜が形成される。また、これまで行ってきた第二の金属堆積時のセンシタイジング、アクチベータリング処理が不要となり、プロセスの簡素化のみならず、安価プロセスを提供することが可能となる。さらに、センシタイジング、アクチベータリング処理を省略することにより、下地金属の存在する表面のみ金属が堆積し、裏面への金属堆積が起こらない。

【図面の簡単な説明】

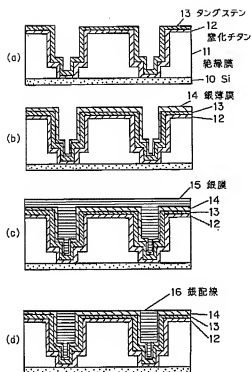
【図1】本発明の第1の実施例における無電解金属めっき法による配線金属膜の形成方法を説明するための工程図

【図2】本発明の第2の実施例における無電解金属めっき法による配線金属膜の形成方法を説明するための工程図

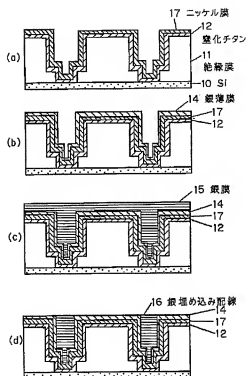
【符号の説明】

- 10 半導体素子形成用ウエハー
- 11 絶縁膜
- 12 窒化チタン
- 13 タングステン
- 14 銀薄膜
- 15 銀膜
- 16 銀の埋め込み配線
- 17 ニッケル膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 L 21/288

H 0 5 K 3/18

3/24

識別記号

M 7376-4M

J 7511-4E

A 7511-4E

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 橋本 伸

大阪府門真市大門真1006番地 松下電器

産業株式会社内